

酸化染料の発色過程に関する研究

車田 幸奈

[指導教員：武庫川女子大学教授 瀬口 和義]

キーワード：酸化染料，プレカーサー，カップラー，NMR，発色生成物

1. 研究目的

酸化染料は酸化染毛剤の一種であり，主にヘアカラーリングや白髪染めに使用される¹⁾。

消費者庁は毛染めによる皮膚障害に関する調査報告書を公表している²⁾。この報告書によると，ヘアカラーリング剤の中で，酸化染毛剤は最も広く使用されている製品であるが，最もアレルギー性接触皮膚炎になりやすい製品であると報告されている。そのため，反応から生成される酸化染料の構造をあらかじめ明らかにしておく必要がある。

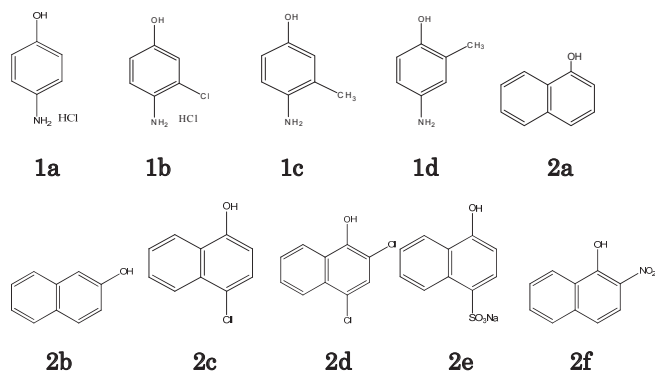
酸化染毛剤には 1 剤と 2 剤があり，1 剤のプレカーサー (pre) とカップラー (c) が 2 剤の酸化剤による酸化でカップリングして発色する¹⁾。

酸化染料の構造は 1979 年に Corbett らが研究しており，(pre) : (c) = 1 : 1 縮合物と (pre) : (c) = 2 : 1 縮合物であるとしている³⁾。しかし本研究室で，酸化後にアセチル化すると，(pre) : (c) = 1 : 2 縮合物も生成されることも明らかになっている⁴⁾。また，プレカーサーの置換基の違いによって生成物が異なることも明らかになった⁵⁾。本研究では，プレカーサーとカップラーによる発色過程及び，発色生成物の構造の決定に取り組む。

2. 実験方法

2-1 試料

p-アミノフェノール塩酸塩 (**1a**)，4-アミノ-3-クロロフェノール塩酸塩 (**1b**)，4-アミノ-*m*-クレゾール (**1c**)，4-アミノ-*o*-クレゾール (**1d**)，カップラーとして 1-ナフトール (**2a**)，2-ナフトール (**2b**)，4-クロロ-1-ナフトール (**2c**)，2,4-ジクロロ-1-ナフトール (**2d**)，1-ナフトール-4-スルホン酸 (**2e**)，2-ニトロ-1-ナフトール (**2f**)



2-2 吸収スペクトルの測定

1a，**1b**，**1c**，**1d** はそれぞれ水で，**2a** はエタノールで，す

べて $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ に調製した。炭酸ナトリウムを水で 0.1M に調製し，また水 : エタノール = 1 : 1 の混合液を作った。サンプル管にプレカーサーとカップラーを 1 : 1 になるように 0.1mL ずつ，水とエタノールの混合液を 6.8mL ，炭酸ナトリウム水溶液を 0.5mL 入れ，全体で 7.5mL になるようにした。この試料を石英セルにとり， $300\text{--}700 \text{nm}$ における吸収スペクトルを分光光度計 (Shimadzu UV-2500PC) で測定した。また，プレカーサーとカップラー比が 1 : 2，2 : 1 になる試料も作り，それぞれ同様に測定を行った。

2b，**2c**，**2d**，**2f** についてもそれぞれ水で，**2e** はエタノールで，すべて $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ に調製した。発色方法及び測定は同様に行った。

2-3 酸化反応

三角フラスコに，**1a** 240mg ($1.34 \times 10^{-3} \text{mol}$) を水 80mL に溶かしたものを，**2c** 240mg ($1.34 \times 10^{-3} \text{mol}$) をエタノール 20mL に溶かしたものを混合した。ここに炭酸ナトリウム 3g を加え， $\text{pH} = 10$ に調製した。この時の溶液は暗青色であった。スターラーで約 2 時間半攪拌した後，酢酸を約 2mL 加えて，中和した。中和した溶液は赤色になった。1 日放置し，吸引ろ過を行い赤色の生成物 290mg を得た。生成物の構造を決めやすくするため，生成物のアセチル化を行った。

また，三角フラスコに，**1a** 200mg ($1.4 \times 10^{-3} \text{mol}$) を水 80mL に溶かしたものを，**2d** 300mg ($1.4 \times 10^{-3} \text{mol}$) をエタノール 20mL に溶かしたものを混合し，炭酸ナトリウム 3g を加え， $\text{pH} = 10$ に調製した。この時の溶液も暗青色であった。以後同様の操作を行った。中和には酢酸を約 4mL 加え，赤色の生成物 186mg を得た。

2-4 アセチル化と生成物の単離

ナス型フラスコ中で取り出した生成物 290mg をジクロロメタンに分散させ，無水酢酸とピリジンを加え，アセチル化を行った。ジクロロメタンと無水酢酸とピリジンを，エバポレーターで除去した後，直接アスピレーターにつなぎ，臭みがなくなるまで除去した。シリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) を行うと (展開液：ジクロロメタン，酢酸エチル)，3 つのスポットが見られた。また，生成物 186mg にも同様の操作を行い，TLC では 2 つのスポットが見られた。

アセチル化物を単離するため，シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った (展開液：ジクロロメタン，酢酸エチル)。各留液はエバポレーターで濃縮し，展開液を除去した。分類した液を生成物 A，B，C とした。もう一方も同様の操作を行い，各液を 2 種類に分類し，分類した液を生成物

D, E とした。

生成物に、溶媒として重クロロホルム (CDCl₃) を、重クロロホルムで溶けない生成物は、重 DMSO (DMSO-d₆) をわずかに加えて溶かした。NMR (Hitachi R-1900) により、¹H-NMR と、¹³C-NMR の測定も行った。

3. 結果と考察

3-1 発色過程における置換基と濃度の影響

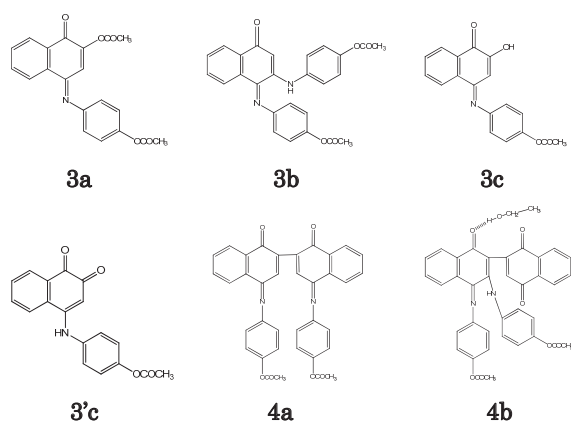
2b, **2f** は発色しなかった。その他の反応ではすべて青色に発色した。時間が経過するにつれて試料が青色に濃く発色していていることが明らかになった。発色の速度を見てみると、プレカーサーの違いでは **1a**, **1c**, **1d** は速く、**1b** は非常に遅いことがわかり、カップラーの違いでは **2c**, **2d**, **2e** の順に遅くなっていた。

アミノフェノール類の酸化はベンゼン環上の電子密度が高くなると酸化されやすい傾向から、置換基として電子供与性の CH₃ 基では速度が速く、電子吸引性の Cl 基では速度が遅くなると推定されるが、実際に推定した通りの結果となった。

この反応は求電子的な反応であると予想し、塩素基やスルホン酸基が置換基の場合、アミノフェノールの攻撃により塩素基やスルホン酸基の置換が起きたのではないかと考えた。また、プレカーサーとカップラーの濃度を上げると、予想通り反応速度は速くなった。

3-2 生成物の構造

NMR の解析結果から、生成物 A, B, C の構造は、(pre) : (c)=1 : 1 縮合物(**3a**)、(pre) : (c)=1 : 2 縮合物(**3b**)、(pre) : (c)=1 : 1 縮合物(**3c**)とその互変異性体(**3'c**)であると推定した。生成物 **3a** の¹H-NMR を図 1、¹³C-NMR を図 2 に、スペクトルデータを表 1 に示す。収率は **3a** が 35.7%、**3b** が 0.3%、**3c** が 29.2%であった。生成物 D, E の構造は、(pre) : (c)=2 : 2 縮合物として 2 つの生成物(**4a**)(**4b**)ができることがわかった。



4. 結論および今後の課題

発色過程において、置換基と濃度の影響を明らかにした。また、*p*-アミノフェノール塩酸塩と 4-クロル-1-ナフトール、2,4-ジクロル-1-ナフトールの酸化から 5 つの生成物が得られた。今後、すべての発色生成物について、質量スペクトルなどからより明確に生成物を決定する必要がある。

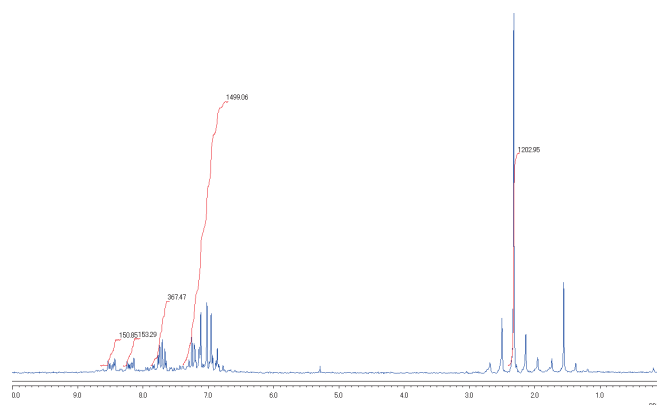


図 1 **3a** の¹H-NMR

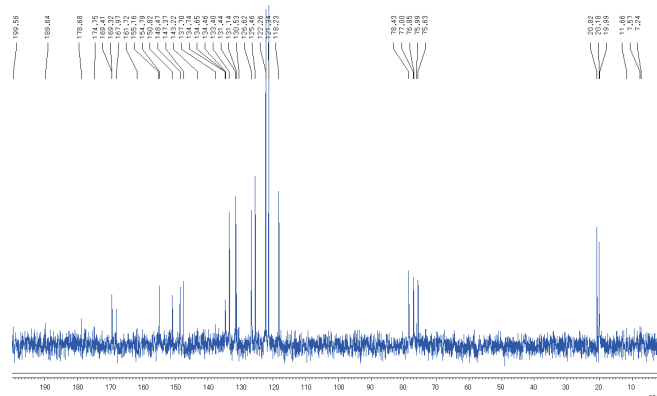


図 2 **3a** の¹³C-NMR

表 1 **3a** のスペクトルデータ

Product	Spectral Data
3a	¹ H-NMR(CDCl ₃): δ 2.34(6H, s, CH ₃), 6.88-6.94(2H, d, Ph), 6.91(1H, s, 3-H), 7.11-7.23(2H, d, Ph), 7.63-7.79(2H, m, Ph), 8.12-8.26(1H, m, Ph), 8.41-8.55(1H, m, Ph) ¹³ C-NMR(CDCl ₃): δ 20.1(q), 20.9(q), 118.1(d), 121.2(dd), 122.1(dd), 125.3(d), 126.8(d), 131.2(s), 131.6(s), 133.5(d), 134.9(s), 147.4(s), 148.8(s), 151.0(s), 154.9(s), 168.1(s), 169.3(s), 178.7(s)

参考文献

- 宮澤三雄:「コスメティックサイエンス」, 共立出版, 191-194, 2014
- 消費者安全調査委員会:「消費者安全法第 23 条第 1 項の規定に基づく事故等原因調査報告書」, (2015 年 10 月 23 日) http://www.caa.go.jp/csic/action/pdf/8_houkoku.pdf
- K.C.Brown, J.F.Corbett, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, 30, 191-211, 1979
- 日置理恵, 生活環境学研究, 3, 42-45, 2015
- 小林礼佳, 武庫川女子大学, 生活環境学科, 卒業論文, 2015 年度